



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDIT

04 JUL 2003	
ONPO	PCT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

04 JUL 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

18 AVRIL 2002 REMISE DE PLACES DATE 75 INPI PARIS LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 18 AVR. 2002 Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02049		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE RHODIA SERVICES Catherine WATTREMEZ Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 AUBERVILLIERS	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PREPARATION D'UNE EMULSION PAR DILUTION D'UN CONCENTRE EMULSIONNABLE COMPRENANT UN COPOLYMERE AMPHIPHILE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 2 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6	
Code APE-NAF			
Adresse		26, quai Alphonse Le Gallo	
Rue			
Code postal et ville		92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX	
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 55 38 40 00	
N° de télécopie (facultatif)		01 55 38 44 00	
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 19 AVRIL 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0204860		R 02049	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 02049	
<input checked="" type="checkbox"/> MANDATAIRE			
Nom		WATTREMEZ	
Prénom		Catherine	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11/02/1998	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie Coq	
	Code postal et ville	93306	AUBERVILLIERS CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		01 53 56 54 21	
N° de télécopie (facultatif)		01 53 56 54 10	
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<input checked="" type="checkbox"/> RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<input checked="" type="checkbox"/> RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Catherine WATTREMEZ Direction de la Propriété Industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**PROCEDE DE PREPARATION D'UNE EMULSION
PAR DILUTION D'UN CONCENTRE EMULSIONNABLE
COMPRENANT UN COPOLYMERE AMPHIPHILE**

5.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une émulsion par dilution d'un concentré émulsionnable comprenant un copolymère comprenant au moins un segment hydrophile et au moins un segment hydrophobe.

10 L'emploi d'émulsions est très largement développé, que ce soit dans les domaines phytosanitaires, du traitement du métal, dans l'industrie papetière, des peintures, du traitement des fibres textiles (en particulier l'ensimage textile), de la cosmétique, etc.

Les émulsions comprennent deux phases dont l'une est dispersée dans l'autre, l'ensemble étant maintenu stable grâce à l'emploi de tensioactifs appropriés.

15 L'une des difficultés rencontrées avec les émulsions est que ce sont des systèmes qui ne sont pas à l'équilibre thermodynamique, à la différence des microémulsions qui, elles, le sont. Ainsi, les émulsions, au bout d'un temps plus ou moins long conduiront à une séparation des deux phases.

20 Par ailleurs, pour atteindre un degré de stabilité satisfaisant, les émulsions comprennent des teneurs non négligeables de tensioactifs. Or la présence de tensioactifs à ces quantités, peut avoir des conséquences négatives limitant l'emploi de ces émulsions ou rendant leur usage plus complexe. En effet, l'utilisation de quantités importantes de tensioactifs dans les émulsions entraîne l'apparition d'un phénomène de mousse qui dans la plupart des cas n'est pas souhaité. Il est donc bien souvent nécessaire d'incorporer dans la formulation, un agent anti-mousse.

25 Une autre difficulté avec la mise en œuvre d'émulsions réside dans le fait que dans certaines applications, on est confronté à l'utilisation de matières actives réactives vis-à-vis de l'eau. Deux possibilités sont alors envisageables, soit empêcher la réaction de la matière active avec l'eau, en masquant la fonction sensible à l'hydrolyse, et prévoir, au moment de l'application de l'émulsion par exemple, l'ajout d'un composé qui
30 débloque la fonction et permette sa réaction avec un composé présent dans la formulation ou introduit à cet effet, possédant des fonctions hydroxyles par exemple. Il est clair que cette méthode est loin d'être applicable à toutes les substances concernées.

35 Ainsi, il est nécessaire d'améliorer les propriétés des émulsions et/ou d'en trouver des alternatives qui seraient plus stables au stockage que les émulsions, qui faciliteraient la mise en œuvre de composés réactifs sans avoir à les masquer.

Et à ces divers titres, les concentrés émulsionnables représentent une alternative très intéressante.

Ils sont en effet avantageux en ce sens qu'étant exempts d'eau, ils apportent une solution au problème de stabilité des émulsions ainsi qu'à celui de l'emploi de composés hydrolysables. Par ailleurs, ce sont des formulations auto-émulsionnables, ce qui signifie que lorsqu'elles sont mises en contact avec la quantité requise de phase aqueuse, elles donnent une émulsion directe. La difficulté est que pour arriver à obtenir une émulsion dont les caractéristiques de taille des gouttelettes par exemple sont appropriées, il est nécessaire d'employer des teneurs relativement élevées en tensioactifs. Par conséquent, il n'est pas rare que les émulsions issues de concentrés émulsionnables comprennent, elles aussi, des teneurs importantes en tensioactifs.

La présente invention a donc pour but de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus.

Ainsi, elle a pour objet un procédé de préparation d'une émulsion directe, dans lequel on dilue dans une phase aqueuse un concentré émulsionnable limpide comprenant une phase huile, éventuellement de l'eau, et des composés amphiphiles consistant en au moins un tensioactif, au moins un copolymère possédant au moins un segment hydrophile et au moins un segment hydrophobe, à l'exclusion de copolymères ne comprenant que des segments obtenus à partir d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, éventuellement au moins un co-tensioactif et éventuellement au moins un agent neutralisant ;

- la teneur totale en composés amphiphiles représentant 1 à 40 % en poids du concentré émulsionnable ;
- la teneur en copolymère représentant 0,1 à 25 % en poids desdits composés amphiphiles ;
- plus de 75 % en volume des gouttelettes de l'émulsion ont une taille moyenne inférieure ou égale à 1 μm ;
- la taille moyenne des gouttelettes d'une émulsion obtenue par dilution dudit concentré étant inférieure à celle d'une émulsion obtenue par dilution d'un concentré émulsionnable dépourvu dudit copolymère ; la concentration totale en composés amphiphiles étant la même dans les deux cas.

Un autre objet de l'invention est constitué par un concentré émulsionnable limpide comprenant une phase huile, éventuellement de l'eau, et des composés amphiphiles consistant en au moins un tensioactif, au moins un copolymère possédant au moins un segment hydrophile et au moins un segment hydrophobe, à l'exclusion de copolymères ne comprenant que des segments obtenus à partir d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, éventuellement au moins un co-tensioactif et éventuellement au moins un agent neutralisant ;

- * la teneur totale en composés amphiphiles représentant 1 à 40 % en poids du concentré émulsionnable ;

* la teneur en copolymère représentant 0,1 à 25 % en poids desdits composés amphiphiles.

La présente invention a donc pour objet des concentrés émulsionnables qui, tout en ayant des teneurs moins élevées en tensioactifs, permettent d'obtenir par dilution, des émulsions dont les caractéristiques de taille des gouttelettes sont du même ordre de grandeur que celles atteintes en diluant des concentrés émulsionnables comprenant les teneurs en tensioactifs usuelles plus élevées.

Ainsi, le procédé selon l'invention permet, grâce à l'utilisation du copolymère amphiphile précité, de baisser de manière substantielle, voire de plus de 10 points dans certains modes de réalisation, la teneur en tensioactif nécessaire pour obtenir des tailles d'émulsion après dilution du concentré aussi fines que celles obtenues avec des teneurs classiques en tensioactifs, soit 10 points plus importantes.

En conséquence, le procédé selon l'invention permet de réduire l'inconvénient lié à l'apparition de mousse lors de la dilution du concentré émulsionnable.

Il permet aussi de pouvoir disposer de formulations comprenant des composés sensibles à l'hydrolyse sans avoir à préparer auparavant des dérivés de ces composés pour lesquels la fonction réactive vis-à-vis de l'eau aura été masquée. C'est notamment le cas de compositions destinées par exemple à la préparation de formulations pour peintures. Outre l'avantage de ne pas avoir à mettre en œuvre de système de masquage et de libération de la fonction réactive, le fait d'obtenir des émulsions avec moins de tensioactif présente l'avantage de limiter les phénomènes de migration de tensioactifs observés souvent dans les films, notamment de peintures.

Le fait qu'il y ait moins de tensioactif dans les émulsions obtenues à partir des concentrés émulsionnables apporte un avantage supplémentaire quant au recyclage de telles émulsions.

Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Tout d'abord, par limpide, on désigne un fluide dont la transmittance est de 100 % ; la mesure étant faite à 20°C, au moyen d'un spectromètre UV-visible mesurant l'intensité transmise à la longueur d'onde donnée ($\lambda = 500$ nm).

De plus, la taille moyenne des gouttelettes de l'émulsion obtenue à partir du concentré émulsionnable correspond au diamètre médian en volume (d_{50}), c'est-à-dire au diamètre de gouttelette égal à 50 % de la distribution cumulative. La taille des gouttelettes est mesurée au moyen d'un granulomètre de type Horiba. Ces mesures de granulométrie sont effectuées en ajoutant à 20°C, et à la concentration souhaitée, le concentré émulsionnable dans de l'eau ; l'opération d'addition étant mise en œuvre sous agitation pendant 5 minutes à 200 tr/min au moyen d'une pâle-cadre.

Comme indiqué précédemment, le concentré émulsionnable comprend une huile et éventuellement de l'eau.

Conformément à un mode de réalisation de l'invention, le concentré émulsionnable se présente sous la forme d'une composition monophasique.

5 L'huile est plus particulièrement choisie parmi les composés dont la solubilité dans l'eau ne dépasse pas 10 % en poids à 20°C.

En outre, l'huile se trouve plus particulièrement sous une forme liquide à la température d'utilisation de l'émulsion obtenue à partir du concentré émulsionnable. Généralement, le domaine de température d'utilisation est proche de la température
10 ambiante, soit environ entre 15 et 40°C, bien que des températures plus élevées ne soient pas exclues ; ces dernières restant toutefois de préférence, inférieures à 100°C. Il est à noter que l'huile peut consister en un mélange de plusieurs composés dont l'un peut ne pas être liquide à température d'utilisation, dès l'instant que l'ensemble est liquide dans cette gamme de température.

15 Ainsi, comme huiles organiques d'origine animale, on peut citer en autres, l'huile de cachalot, l'huile de baleine, l'huile de phoque, l'huile de sardine, l'huile de hareng, l'huile de squal, l'huile de foie de morue. La cire d'abeille, les graisses de porc ou mouton, peuvent de même convenir.

A titres d'exemples d'huiles organiques d'origine végétale, on peut mentionner,
20 entre autres, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile d'olive, l'huile de noix, l'huile de maïs, l'huile de soja, l'huile de lin, l'huile de chanvre, l'huile de pépins de raisin, l'huile de coprah, l'huile de palme, l'huile de graines de coton, l'huile de babassu, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile de ricin, la cire de carnauba.

En ce qui concerne les huiles minérales, on peut citer entre autres les huiles
25 issues de coupes pétrolières comme par exemple les huiles naphthéniques, paraffiniques (vaseline), l'hexadécane, ainsi que les cires de paraffine.

Les produits issus de l'alcoololyse des huiles précitées peuvent aussi être utilisés.

On ne sortirait du cadre de la présente invention en mettant en œuvre au moins un acide gras, saturé ou non, au moins un ester d'acide gras, saturé ou non, au moins
30 un alcool gras, saturé ou non, ou leurs mélanges.

Plus particulièrement, lesdits acides, esters ou alcools comprennent au moins un radical hydrocarboné présentant de 10 à 40 atomes de carbone, plus particulièrement 18 à 40 atomes de carbone, et peuvent comprendre une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non. Par ailleurs, les acides, esters ou alcools,
35 peuvent comprendre un ou plusieurs groupements hydroxyles.

Comme exemples d'acides gras saturés, on peut citer les acides palmitique, stéarique, isostéarique, béhénique.

Comme exemples d'acides gras insaturés, on peut citer les acides myristoléique, palmitoléique, oléique, érucique, linoléique, linolénique, arachidonique, ricinoléique, ainsi que leurs mélanges.

5 Comme esters d'acides gras, on peut citer les esters des acides précédemment listés, pour lesquels la partie dérivant de l'alcool comprend 1 à 6 atomes de carbone, comme les esters de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, etc.

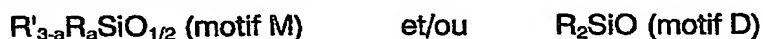
Comme exemple d'alcools, on peut citer ceux correspondants aux acides précités.

10 Il est de même envisageable de mettre en œuvre les esters des acides précités et de polyols, comme par exemple de glycérol, de polyglycérol (comme par exemple le polyricinoléate de polyglycérol), de glycol, de propylène glycol, d'éthylène glycol, de polyéthylène glycol, de polypropylène glycol, de néopentylglycol (comme par exemple le l'hydroxypivalate de néopentylglycol), de pentaérythritol, de dipentaérythritol, de triméthylolpropane, de sorbitol, de mannitol, de xylitol, de mésoérythritol.

15 L'huile peut de même être choisie parmi les résines alkydes (comme par exemple les résines Coporob 3115 DE, commercialisées par la société Novance), les résines époxy, les (poly)isocyanates masqués ou, avantageusement non masqués dès l'instant que le concentré émulsionnable est exempt d'eau.

L'huile peut aussi être choisie parmi les huiles essentielles, les mono-, di- et tri-glycérides.

20 Les silicones peuvent de même être utilisées dans les concentrés émulsionnables selon l'invention. Sont susceptibles de convenir les silicones constituées en tout ou partie de motifs de formules :



formules où :

- 25 - a est un entier de 0 à 3 ;
- les radicaux R sont identiques ou différents et représentent :
- un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
 - un groupe hydrocarboné aromatique contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
- 30 - un groupe organique polaire lié au silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C ;
- les radicaux R' sont identiques ou différents et représentent :
- un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
 - un groupe hydrocarboné aromatique contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
- 35 - une fonction -OH ;
- un groupe amino- ou amido-fonctionnel contenant de 1 à 6 atomes de carbone, lié au silicium par une liaison Si-N.

De préférence au moins 80% des radicaux R représentent un groupe méthyle.

Ces silicones peuvent éventuellement comprendre, de préférence moins de 5 % molaire, des motifs de formules T et/ou Q :



formule dans laquelle R a la définition donnée ci-dessus.

5 A titre d'exemples de radicaux hydrocarbonés aliphatiques ou aromatiques R, on peut citer les groupes :

- alkyle, de préférence alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ éventuellement halogéné, tels que méthyle, éthyle, octyle, trifluoropropyle ;
- alcoxyalkylène, plus particulièrement en $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, de préférence en $\text{C}_2\text{-C}_6$, tels que
10 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$;
- alcényles, de préférence alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, tels que vinyle, allyle, hexényle, décényle, décadiényle ;
- alcényloxyalkylène tels que $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$, ou alcényloxyalcoxy alkyle
tels que $-(\text{CH}_2)_3\text{-OCH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH=CH}_2$ dans lesquels les parties alkyle sont de
15 préférence en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ et les parties alcényles sont de préférence en $\text{C}_2\text{-C}_{10}$;
- aryles, de préférence en $\text{C}_6\text{-C}_{13}$, tels que phényle.

A titre d'exemples de groupes organiques polaires R, on peut citer les groupes :

- hydroxyfonctionnels tels que des groupes alkyle substitués par un ou plusieurs
groupes hydroxy ou di(hydroxyalkyl)amino et éventuellement interrompu par un
20 ou plusieurs groupes bivalents hydroxyalkylamino. Par alkyle on entend une
chaîne hydrocarbonée de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, mieux encore en $\text{C}_1\text{-C}_6$; des
exemples de ces groupes sont $-(\text{CH}_2)_3\text{-OH}$; $-(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$;
 $-(\text{CH}_2)_3\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$;
- aminofonctionnels tels que alkyle substitué par un ou plusieurs groupes amino
ou aminoalkylamino où alkyle est tel que défini ci-dessus ; des exemples en sont
25 $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$; $(\text{CH}_2)_3\text{-NH-}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$;
- amidofonctionnels tels que alkyle substitué par un ou plusieurs groupes
acylamino et éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupes bivalents
alkyl-CO-N< où alkyle est tel que défini ci-dessus et acyle représente
30 alkylcarbonyle ; un exemple est le groupe $-(\text{CH}_2)_3\text{-N}(\text{COCH}_3)\text{-(CH}_2)_2\text{NH}(\text{COCH}_3)$;
- carboxyfonctionnels tels que carboxyalkyle éventuellement interrompu par un ou
plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre où alkyle est tel que défini ci-dessus ;
un exemple est le groupe $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-COOH}$.

A titre d'exemples de radicaux R', on peut citer les groupes :

- 35 - alkyle, de préférence alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ éventuellement halogéné, tels que
méthyle, éthyle, octyle, trifluoropropyle ;
- aryles, de préférence en $\text{C}_6\text{-C}_{13}$, tels que phényle ;

- aminofonctionnels tels que alkyle ou aryle substitué par amino, alkyle étant de préférence en C₁-C₆ et aryle désignant un groupe aromatique cyclique hydrocarboné de préférence en C₆-C₁₃ tel que phényle ; des exemples en sont éthylamino, phénylamino ;

- 5 - amidofonctionnels tels que alkylcarbonylamino où alkyle est de préférence en C₁-C₆ ; des exemples en sont méthylacétamido.

A titre d'exemples concrets de "motifs D" on peut citer : (CH₃)₂SiO ; CH₃(CH=CH₂)SiO ; CH₃(C₆H₅)SiO ; (C₆H₅)₂SiO ; CH₃(CH₂-CH₂-CH₂OH)SiO.

- 10 A titre d'exemples concrets de "motifs M", on peut citer : (CH₃)₃SiO_{1/2} ; (CH₃)₂(OH)SiO_{1/2} ; (CH₃)₂(CH=CH₂)SiO_{1/2} ; (OCH₃)₃SiO_{1/2} ; [O-C(CH₃)=CH₂]₃SiO_{1/2} ; [ON=C(CH₃)]₃SiO_{1/2} ; (NH-CH₃)₃SiO_{1/2} ; (NH-CO-CH₃)₃SiO_{1/2}.

A titre d'exemples concrets de "motifs T", on peut citer : CH₃SiO_{3/2} ; (CH=CH₂)SiO_{3/2}.

- 15 Lorsque les silicones contiennent des radicaux R réactifs et/ou polaires (tels que OH, vinyle, allyle, hétéroxy, aminoalkyles), ces derniers ne représentent généralement pas plus de 5% du poids de la silicone, et de préférence pas plus de 1% du poids de la silicone.

- 20 Peuvent être utilisés des huiles volatiles comme l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthylidisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, le dodécaméthylpentasiloxane, le tétradécaméthylhexasiloxane, l'hexadécaméthylhexasiloxane ; l'heptaméthyl-3[(triméthyl-silyl)oxy]trisiloxane, l'hexaméthyl-3,3 bis[(triméthyl-silyl)oxy]trisiloxane ; l'hexaméthylcyclotrisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, le pentaméthyl[(tri-méthylsilyl)oxy]cyclotrisiloxane.

- 25 On peut de même mettre en œuvre des silicones non volatiles comme les huiles et gommes polydiméthylsiloxanes et α,ω-bis(hydroxy) polydiméthylsiloxanes ainsi que les gommes polydiméthylsiloxanes, polyphénylméthylsiloxane et α,ω-bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes.

- 30 On préfère plus particulièrement les huiles α,ω-bis(triméthyl)polydiméthylsiloxanes, les huiles α,ω-bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes, et tout particulièrement les silicones de type polydiméthylsiloxane (diméthicone) et diphenyldiméthicone.

L'huile peut éventuellement comprendre une matière active, à moins qu'elle ne soit elle-même considérée comme matière active.

- 35 La matière active, si elle est différente de l'huile, se présente sous une forme miscible à l'huile ou encore solubilisée dans un solvant organique miscible à l'huile.

De plus, la matière active est choisie parmi les composés dont la solubilité dans l'eau ne dépasse pas 10 % en poids, à 20°C.

A titre d'exemple de matières actives dans le domaine de la cosmétique on peut citer les huiles silicones appartenant par exemple à la famille des diméthicones ; les vitamines lipophiles, comme la vitamine A et ses dérivés notamment ses esters comme l'acétate, le palmitate, le propionate, la vitamine B2, l'acide pantothénique, la vitamine D et la vitamine E.

Dans le domaine de l'agrochimie, les matières actives phytosanitaires peuvent être choisies parmi la famille des α -cyano-phénoxybenzyl carboxylates ou des α -cyano-halogénophénoxy-carboxylates, la famille des N-méthylcarbonates comprenant des substituants aromatiques, les matières actives telles que Aldrin, Azinphos-methyl, Benfluralin, Bifenthrin, Chlorphoxim, Chlorpyrifos, Fluchloralin, Fluroxypyr, Dichlorvos, Malathion, Molinate, Parathion, Permethrin, Profenofos, Propiconazole, Prothiofos, Pyrifenox, Butachlor, Metolachlor, Chlorimephos, Diazinon, Fluazifop-P-butyl, Heptopargil, Mecarbam, Propargite, Prosulfocarb, Bromophos-ethyl, Carbophenothion, Cyhalothrin.

Lesdites matières actives mentionnées ci-dessus peuvent éventuellement être sous une forme solubilisée dans un solvant approprié, par exemple le xylène, le Solvesso®.

On peut mentionner en tant que matières actives possibles les anti-mousses silicones ou organiques, utilisés dans de nombreux domaines, comme celui de la détergence par exemple.

Il est de même possible d'utiliser des matières actives telles que celles entrant dans la composition de lubrifiants pour le travail ou la déformation des matériaux. La matière active est habituellement une huile, un dérivé d'une huile ou encore un ester d'acide gras.

La matière active peut aussi être choisie parmi les solvants organiques ou les mélanges de tels solvants pas ou peu miscibles dans l'eau, comme notamment ceux mis en œuvre pour le nettoyage ou le décapage, tels que les coupes pétrolières aromatiques, les composés terpéniques comme les D- ou L- limonènes, ainsi que les solvants comme le Solvesso®. Conviennent aussi comme solvants, les esters aliphatiques, comme les esters méthyliques d'un mélange d'acides acétique, succinique et glutarique (mélange d'acides sous-produit de la synthèse du Nylon), les huiles hydrocarbonées comme l'huile de vaseline, et les solvants chlorés.

Si une matière active différente de l'huile est présente, sa teneur est habituellement inférieure ou égale à 50 % en poids d'huile, de préférence comprise entre 10 et 50 % en poids d'huile.

La teneur totale en huile dans le concentré émulsionnable, y compris le cas échéant la matière active, représente de manière avantageuse de 60 à 95 % en poids du concentré émulsionnable.

Au cas où le concentré émulsionnable comprend de l'eau, sa teneur est telle que le concentré émulsionnable reste limpide au sens indiqué auparavant. La teneur varie en fonction des divers éléments constitutifs du concentré émulsionnable et reste facilement déterminable par l'homme du métier.

5 A titre d'illustration, la teneur en eau dans la concentré émulsionnable, si elle est présente, est inférieure ou égale à 10 % en poids du concentré.

Le concentré émulsionnable comprend de plus des composés amphiphiles consistant en au moins un tensioactif, au moins un copolymère possédant au moins un segment hydrophile et au moins un segment hydrophobe, éventuellement au moins un
10 co-tensioactif et éventuellement au moins un agent neutralisant.

Il est précisé que l'ensemble comprenant le tensioactif, éventuellement le co-tensioactif et éventuellement l'agent neutralisant est soluble dans l'huile, à température ambiante (environ 20 °C).

De préférence, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs solubles
15 dans l'huile aux concentrations mises en œuvre dans l'invention.

Avantageusement, les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques ou anioniques.

Selon une première variante, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques.

20 A titre d'illustration, conviennent notamment, seuls ou en mélange :

- les alcools gras alcoylés, plus particulièrement comprenant de 6 à 22 atomes de carbone ;
- les mono-, di- et tri-glycérides alcoylés ;
- les acides gras alcoylés, plus particulièrement comprenant de 6 à 22 atomes
25 de carbone ;
- les esters de sorbitan alcoylés (des esters du sorbitol cyclisés d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone) ;
- les amines grasses alcoylées, plus particulièrement comprenant de 6 à 22 atomes de carbone ;
- les alkylphénols alcoylés, plus particulièrement comprenant un ou deux
30 groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone ;
- les alkylpolyglucosides ;
- les tensioactifs polyoxyalkylénés, comme par exemple les composés commercialisés sous la gamme Pluronic ou Poloxamer par la société BASF ;
- les mono- et di- alcanolamides alcoylés ;

seuls ou en mélanges.

Selon une deuxième variante, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs anioniques sous forme acide ou associé(s) à un contre ion multivalent.

Le contre-ion multivalent est de préférence un métal alcalino-terreux comme le magnésium, le calcium, seuls ou combinés.

Quant aux tensioactifs, les composés listés de manière non exhaustive ci-dessous, peuvent être mis en œuvre :

- 5 - les alkylesters sulfonates, par exemple de formule $R-CH(SO_3M)-CH_2COOR'$, où R représente un radical hydrocarboné en C_8-C_{20} , de préférence en $C_{10}-C_{16}$, éventuellement porteur d'une ou plusieurs insaturations, R' un radical alkyle en C_1-C_6 , de préférence en C_1-C_3 et M un atome d'hydrogène ou un cation alcalino-terreux. On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en $C_{14}-C_{16}$;
- 10 - les alkylesters sulfates, par exemple de formule $R-CH(OSO_3M)-CH_2COOR'$, où R représente un radical hydrocarboné en C_8-C_{20} , de préférence en $C_{10}-C_{16}$, éventuellement porteur d'une ou plusieurs insaturations, R' un radical alkyle en C_1-C_6 , de préférence en C_1-C_3 et M un atome d'hydrogène ou un cation alcalino-terreux ;
- 15 - les alkylbenzènesulfonates, plus particulièrement en C_9-C_{20} , les alkylsulfonates primaires ou secondaires, notamment en C_8-C_{22} , les alkylglycérol sulfonates ;
- les alkylsulfates par exemple de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $C_{10}-C_{24}$, de préférence en $C_{12}-C_{20}$; M un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus ;
- 20 - les alkyléthersulfates par exemple de formule $RO(AO)_nSO_3M$ où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $C_{10}-C_{24}$, de préférence en $C_{12}-C_{20}$; OA représentant un groupement éthoxylé et/ou propoxylé ; M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, n variant généralement de 1 à 4, comme par exemple le lauryl ethersulfate avec $n = 2$;
- 25 - les alkylamides sulfates, par exemple de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C_2-C_{22} , de préférence en C_6-C_{20} , R' un radical alkyle en C_2-C_3 , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés polyalcoylés (éthoxylés et/ou propoxylés) ;
- 30 - les sels d'acides gras saturés ou insaturés, par exemple comme ceux en C_8-C_{24} , de préférence en $C_{14}-C_{20}$ et d'un cation alcalino-terreux, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates et alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les polyéthoxycarboxylates ; et
- 35 - les mono et di esters phosphates, par exemple de formule suivante : $(RO)_x-P(=O)(OM)_x$ ou R représente un radical alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle, éventuellement polyalcoylés, x et x' étant égaux à 1 ou 2, à la condition

que la somme de x et x' soit égale à 3, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation alcalino-terreux ;

seuls ou en mélanges.

La teneur en tensioactif dans le concentré émulsionnable est telle que la teneur en
5 totale en amphiphiles soit comprise entre 1 et 40 % en poids du concentré émulsionnable.

Parmi les composés amphiphiles présents dans le concentré émulsionnable, figurent les copolymères possédant au moins un segment hydrophile et au moins un segment hydrophobe, à l'exclusion de copolymères ne comprenant que des segments
10 obtenus à partir d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

Le composé amphiphile est choisi de telle sorte que l'ensemble des composés amphiphiles soit soluble dans l'huile, le cas échéant, en présence d'une faible quantité d'eau. De préférence, ledit composé amphiphile est choisi parmi les composés solubles dans l'huile.

15 En ce qui concerne plus spécialement le segment hydrophobe du copolymère, celui-ci peut être obtenu à partir de l'un ou plusieurs des monomères suivants :

- les esters des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique, et éventuellement porteurs d'un groupement hydroxyle ;
- 20 - les nitriles $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques, les esters vinyliques, les monomères vinylaromatiques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène,
- les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, aromatiques ou non, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
- 25 - l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène,

seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

A titre d'exemples particuliers de monomères hydrophobes susceptibles d'entrer dans la préparation du ou des segments hydrophobes du copolymère amphiphile à segments, on peut citer :

- 30 - les esters d'acide (méth)acrylique avec un alcool comprenant 1 à 12 atomes de carbone comme le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de *n*-butyle, le (méth)acrylate de *t*-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyl ;
- l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le méthyl vinyléther, l'éthyl vinyléther ;
- 35 - les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ;

- le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le butadiène, l'isoprène, le chloroprène ;
- l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène,

seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

5 Les monomères préférés sont les esters de l'acide acrylique avec les alcools linéaires ou ramifiés en C₁-C₄ tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle, les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, le styrène, l' α -méthylstyrène.

10 Pour ce qui a trait au segment hydrophile du copolymère amphiphile, ce dernier peut être obtenu à partir d'un ou de plusieurs monomères présentant une fonction anionique ou anionisable.

15 Il est précisé que dans les conditions de pH d'utilisation du copolymère, les fonctions du ou des segments anioniques du copolymère se trouvent sous une forme au moins partiellement ionisée (dissociée). Plus particulièrement, au moins 10 % en mole des fonctions du ou des segments sont sous forme ionisée. La détermination de cette valeur ne pose pas de problème à l'homme de l'art ; elle est notamment fonction du pKa des fonctions ionisables des motifs du copolymère et du nombre de ces fonctions (soit du nombre de moles de monomère portant des fonctions ionisables mis en œuvre lors de la préparation du copolymère).

20 Plus particulièrement comprenant au moins une fonction carboxylique, sulfonique, sulfurique, phosphonique, phosphorique, sulfosuccinique, leurs sels, ainsi que les macromonomères correspondants.

Plus précisément, le ou les monomères anioniques ou anionisables peuvent être choisis parmi les suivants :

- 25 - les acides mono- ou poly- carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, les dérivés N-substitués de tels acides ; les monoesters d'acides polycarboxyliques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ;
- les acides vinyl carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques ;
- les aminoacides comprenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques ;
- 30 seuls ou en mélanges, leurs précurseurs, leurs homologues sulfoniques ou phosphoniques, leurs sels, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères ou de leurs sels.

A titre d'exemples de monomères anioniques/anionisables, on peut citer sans intention de s'y limiter :

- 35 - l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide maléique, l'acide acrylamido glycolique, l'acide 2-propène 1-sulfonique, l'acide méthallyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide α -acrylamido méthylpropane sulfonique, le 2-sulfoéthylène méthacrylate, l'acide sulfopropyl acrylique, l'acide bis-sulfopropyl acrylique, l'acide bis-

sulfopropyl méthacrylique, l'acide sulfatoéthyl méthacrylique, le monoester phosphate d'acide hydroxyéthyl méthacrylique, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium ;

- l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide vinyl phosphonique, l'acide vinylidène phosphonique, l'acide vinyl benzoïque, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium ;
- le N-méthacryloyl alanine, le N-acryloyl-hydroxy-glycine ;

seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

- On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre des monomères précurseurs de ceux qui viennent d'être cités. En d'autres termes, ces monomères présentent des motifs qui, une fois incorporés dans la chaîne polymère, peuvent être transformés, notamment par un traitement chimique tel que l'hydrolyse, pour redonner les espèces anioniques / anionisables précitées. Par exemple, les monomères totalement ou partiellement estérifiés des monomères précités peuvent être mis en œuvre pour être, par la suite, hydrolysés totalement ou en partie.

Selon une autre possibilité, le ou les segments hydrophiles peuvent être obtenus à partir d'un ou de plusieurs monomères présentant une fonction cationique ou cationisable.

A ce titre, peuvent être mis en œuvre :

- les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ;
- les monomères comprenant au moins une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine, l'éthylène imine ;
- les sels d'ammonium de diallyldialkyl ;

- seuls ou en mélanges, ou les sels correspondants ; ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

- S'ils se présentent sous la forme de sels, ces derniers sont de préférence choisis de telle sorte que le contre-ion soit un halogénure comme par exemple un chlorure, ou un sulfate, un hydrosulfate, un alkylsulfate, un phosphate, un citrate, un formiate, un acétate.

De plus, la fonction ammonium comprend au moins un radical alkyle ou aryle éventuellement porteur d'un ou plusieurs radicaux alkyles, possédant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle, éthyle.

- A titre d'exemples de monomères cationiques convenables figurent les monomères suivants :

- diméthyl amino éthyl (méth)acrylate, diméthyl amino propyl (méth)acrylate le ditertiobutyl aminoéthyl (méth)acrylate, le diméthyl amino méthyl (méth)acrylamide, le diméthyl amino propyl (méth)acrylamide ;

- l'éthylène imine, la vinylamine, la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
- le chlorure de triméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le méthyl sulfate de triméthylammonium éthyl acrylate, le chlorure de benzyl diméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le chlorure de 4-benzoylbzyl diméthyl ammonium éthyl acrylate, le chlorure de triméthyl ammonium éthyl (méth)acrylamido, le chlorure de triméthyl ammonium de vinylbenzyle ;
- le chlorure d'ammonium de diallyldiméthyle ;

seuls ou en mélanges, ou leurs sels correspondants.

Enfin, le ou les segments hydrophiles du copolymère amphiphile peuvent être obtenus à partir de monomère(s) hydrophiles non ioniques.

Précision que les copolymères amphiphiles peuvent être des polymères à blocs et comprendre au moins deux blocs, l'un étant hydrophile, l'autre hydrophobe. Rappelons que de tels copolymères sont linéaires. Avantageusement, les copolymères mis en œuvre sont des copolymères diblocs ou triblocs.

Il est de même envisageable de mettre en œuvre un copolymère peigne, dont l'un des segments est hydrophile, l'autre hydrophobe.

Conformément à ce mode de réalisation, on met indifféremment en œuvre un copolymère dont le squelette est hydrophile et les groupements pendants sont hydrophobes ou l'inverse.

A titre d'exemples de monomères hydrophiles non ioniques, on peut mentionner l'oxyde d'éthylène ; les amides des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ou dérivés ; les esters hydrophiles dérivant de l'acide (méth)acrylique ; les esters vinyliques permettant d'obtenir des blocs alcool polyvinylique après hydrolyse ; la vinyrrolidone ; les monomères du type des sucres tels que les (méth)acrylates d'oligosaccharides ou d'oligoholosides, ainsi que les macromonomères dérivant de ces monomères.

En ce qui concerne les monomères hydrophiles non ioniques préférés, on peut citer tout particulièrement le (méth)acrylamide, le N-méthylol (méth)acrylamide, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, les esters vinyliques permettant d'obtenir des blocs alcool polyvinylique après hydrolyse, comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle.

De tels monomères peuvent être utilisés seuls ou en mélanges, ainsi que sous la forme de macromonomères.

Il est précisé que le segment hydrophobe du copolymère peut comprendre un ou plusieurs motifs hydrophiles, de même le segment hydrophile peut comprendre un ou plusieurs motifs hydrophobes.

Il est précisé qu'au cas où un segment du copolymère serait constitué de plusieurs monomères, la répartition de ces derniers au sein du segment peut être statistique, bloc ou selon un gradient de concentration.

5 Les copolymères utilisables dans le cadre de l'invention peuvent être préparés en mettant en œuvre des polymérisations par voie anionique, par voie cationique, par voie radicalaire dite vivante ou contrôlée. Il est de même possible de mettre en œuvre, selon les monomères employés, une polymérisation par transfert de groupe (dite "group transfert") ou bien une polymérisation par ouverture de cycle (cas notamment de polymérisation à partir de cycle N-carboxy anhydride), ou encore par une polymérisation
10 mettant en jeu une transestérification de groupements terminaux.

De préférence, les polymères sont obtenus en mettant en œuvre au moins une étape de polymérisation radicalaire vivante.

A titre d'exemple de procédés de polymérisation dite vivante ou contrôlée, on peut notamment se référer à :

- 15 - la polymérisation radicalaire contrôlée par les xanthates selon l'enseignement de la demande WO 98/58974,
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les dithioesters selon l'enseignement de la demande WO 98/01478,
- la polymérisation à l'aide de précurseurs nitroxydes selon l'enseignement de la
20 demande WO 99/03894,
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les dithiocarbamates selon l'enseignement de la demande WO 99/31144,
- la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) selon l'enseignement de la demande WO 96/30421.

25 Dans le cas de polymères portant des greffons (polymères peignes), ils peuvent notamment être obtenus par diverses méthodes, comme par exemple une copolymérisation d'un monomère avec un macromonomère. Plus particulièrement, cette méthode en met en œuvre dans un premier temps le greffage à l'extrémité du segment d'une fonction polymérisable par voie radicalaire. Ce greffage peut être réalisé par des
30 méthodes usuelles de chimie organique. Puis, dans un second temps, le macromonomère ainsi obtenu est polymérisé avec le monomère choisi pour former le squelette et on obtient un polymère dit "peigne".

On peut de même obtenir des polymères peigne par polymérisation d'un monomère suivie d'un greffage sur le squelette ainsi obtenu. Le greffage des segments
35 polymériques latéraux sur un segment polymérique squelette peut être effectué selon des techniques classiques et familières à l'homme de l'art (European Polymer Journal 4, 343 (1968) par exemple). Parmi ces techniques classiques, on peut notamment citer celles dites de greffage direct.

Dans le cadre plus particulier de copolymères à segments comprenant des unités de répétition présentant un ou plusieurs atomes de silicium, on pourra se reporter à la description de la demande WO 02/08307 publiée le 31/01/02, détaillant un procédé d'obtention de tels copolymères.

- 5 En outre, dans cette dernière catégorie de copolymères, on ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant des composés du type des copolymères à blocs polydiméthylsiloxane greffé polyéther polyalkyle (Tegopren® – commercialisés par Goldschmidt).

- 10 Les copolymères entrant dans la composition du concentré émulsionnable présentent plus spécialement une masse molaire en poids d'au plus 50000 g/mol, de préférence d'au plus 20000 g/mol.

Par ailleurs, la masse molaire moyenne en poids du copolymère est avantageusement d'au moins 2500 g/mol, de préférence d'au moins 5000 g/mol.

- 15 Selon une caractéristique de l'invention, la teneur en copolymère est telle que lorsque l'on ajoute ce copolymère à un mélange comprenant l'huile, le ou les tensioactifs, éventuellement le co-tensioactif, éventuellement l'agent neutralisant, on ait une solution limpide au sens indiqué précédemment, éventuellement en ajoutant de l'eau, dans le cas où l'huile et l'actif qu'elle contient éventuellement, soient non sensibles à l'hydrolyse.

- 20 Généralement, la teneur en copolymère amphiphile représente de 0,1 à 25 % en poids desdits composés amphiphiles tels que définis auparavant.

En outre, la proportion pondérale de copolymère par rapport au tensioactif est de préférence comprise entre 0,5 et 10 % en poids.

- 25 Le concentré émulsionnable mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins un co-tensioactif.

De préférence, et s'il est employé, on choisit un co-tensioactif ou un mélange de co-tensioactifs solubles dans l'huile.

- 30 Plus particulièrement, celui-ci est choisi parmi les alcools primaires comprenant au moins un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé ou non, comprenant de 4 à 22 atomes de carbone, ou au moins un radical aromatique, de préférence comprenant 6 atomes de carbone, éventuellement porteur d'un ou plusieurs substituants alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone.

- 35 Parmi les alcools susceptibles d'entrer dans la composition des concentrés émulsionnables, conviennent notamment l'isopropanol, l'éthylhexanol, le dodécanol, l'hexadécanol, l'alcool benzylique, seuls ou en mélanges.

Si un co-tensioactif est présent, la proportion pondérale co-tensioactif / tensioactif est de préférence comprise entre 0 exclu et 50 % en poids, de préférence entre 5 et 40 % en poids.

Le concentré émulsionnable peut encore éventuellement comprendre au moins un agent neutralisant.

De préférence, s'il est présent, on met en œuvre un agent neutralisant soluble dans le concentré émulsionnable entre 15 et 40°C ou un composé qui, une fois chauffé
5 au-delà de sa température de fusion en présence d'huile, puis refroidi, reste soluble dans l'huile.

Avantageusement, l'agent neutralisant est choisi parmi les composés solubles dans la phase huile et portant au moins une fonction amine ou carboxylique.

Par exemple, les amines comprenant un à trois radicaux, identiques ou non,
10 comprenant 1 à 10 atomes de carbone, éventuellement porteur d'un radical hydroxyle, conviennent dans ce but. A titre d'exemple de telles amines, on peut citer notamment l'éthylènediamine, la triéthylamine, diméthylbutylamine, diiméthylisopropylamine, diméthylcyclohexylamine, tripropylamine, monoéthanolamine, la diéthanolamine, l'aminoéthyléthanolamine, l'aminométhylpropanolamine peuvent être utilisées comme
15 agent neutralisant.

Concernant les composés possédant au moins une fonction carboxylique, on peut mentionner l'acide acétique, etc.

Cette variante est avantageusement mise en œuvre lorsque le tensioactif comprend un composé ionisable dans les conditions de pH de l'émulsion finale.

20 S'il est présent, l'agent neutralisant est utilisé en quantité telle que la proportion pondérale agent neutralisant / tensioactif est comprise entre 0 exclu et 50 % en poids, de préférence entre 5 et 40 % en poids.

Il est précisé que le concentré émulsionnable peut comprendre un co-tensioactif et/ou un agent neutralisant. De préférence le concentré émulsionnable comprend soit un
25 co-tensioactif, soit un agent neutralisant.

Enfin, selon une caractéristique de l'invention, la teneur totale en composés amphiphiles dans le concentré émulsionnable représente de 1 à 40 % en poids du concentré émulsionnable. De préférence, la teneur totale en composés amphiphiles est comprise entre 5 et 30 % en poids du concentré émulsionnable.

30 Le concentré émulsionnable est obtenu par un simple mélange des divers éléments constitutifs qui viennent d'être détaillés.

La température à laquelle on effectue ce mélange est en général telle que l'ensemble des composés se trouve sous forme liquide. Avantageusement cette température est au-dessus du point de fusion de chacun des composés.

35 Comme précisé plus haut, l'émulsion est obtenue en diluant le concentré émulsionnable dans une phase aqueuse. Cette émulsion est une émulsion directe, c'est-à-dire pour laquelle la phase continue est une phase aqueuse.

Il n'est pas exclu que la phase aqueuse avec laquelle est dilué le concentré émulsionnable soit en elle-même une formulation utilisable dans un domaine particulier. En ce cas, ladite phase aqueuse comprend les additifs usuels du domaine d'utilisation.

5 Selon une caractéristique de l'invention, la dilution du concentré émulsionnable conduit à l'obtention d'une émulsion pour laquelle au moins 75% en volume des gouttelettes présente une taille moyenne (d_{50}) inférieure ou égale à 1 μm .

Il est à noter que selon une caractéristique de l'invention, la taille moyenne des gouttelettes de l'émulsion ainsi obtenue est inférieure à celle d'une émulsion obtenue par dilution d'un concentré émulsionnable dépourvu du copolymère détaillé auparavant ;
10 la concentration totale en composés amphiphiles étant la même dans les deux cas.

La taille moyenne des gouttelettes de l'émulsion obtenue conformément au procédé selon l'invention est donc inférieure ou égale à 1 μm , plus particulièrement comprise entre 0,2 et 1 μm .

15 La dilution du concentré émulsionnable est réalisée de préférence en ajoutant le concentré émulsionnable à la phase aqueuse.

La teneur en concentré émulsionnable dans la formulation finale est très variable selon le domaine d'utilisation du concentré. A titre purement illustratif, la teneur en concentré émulsionnable représente 0,1 à 40 % en poids de la formulation aqueuse finale, de préférence 0,1 à 30 % en poids de la formulation aqueuse finale.

20 L'opération de dilution a classiquement lieu sous une légère agitation, notamment au moyen d'une pâle cadre.

L'émulsion ainsi obtenue peut être utilisée dans de nombreux domaines, selon la nature de l'huile, le cas échéant de l'actif présent, entrant dans la composition du concentré émulsionnable.

25 Par exemple, le concentré émulsionnable peuvent être utilisés dans le domaine des formulations phytosanitaires. Dans ce cas, la préparation de l'émulsion est faite par l'utilisateur avant de l'appliquer sur les plantes ou champs à traiter.

Les émulsions peuvent de même être utilisées dans le domaine de la cosmétique.

30 Les émulsions peuvent de même être utilisées dans le domaine des peintures, vernis, colles.

Elles peuvent être utilisées dans le domaine des anti-mousses silicones ou organiques.

Elles peuvent aussi être utilisées dans les procédés de transformation et déformation de métaux, et notamment en tant que fluide de coupe.

35 Les émulsions obtenues selon l'invention peuvent aussi être employées dans le domaine de l'industrie papetière où l'on recherche des émulsions de taille relativement fine.

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

EXEMPLES

5

EXEMPLE 1 : Synthèse du copolymère P1 dibloc $p(\text{ABu})_{1000}\text{-b-p}(\text{AA})_{4000}$

A) Etape 1: Synthèse du monobloc $p(\text{ABu})_{1000}$

Composition du mélange réactionnel :

	Ethanol	23,00 g
10	Acrylate de butyle (ABu)	8,00 g
	S-éthylpropionyl O-éthylthiocarbonate	1,664 g
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g.

Dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, sont introduits l'éthanol, l'acrylate de butyle, l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) et le S-éthylpropionyl O-éthylthiocarbonate.

15

Le milieu réactionnel est porté à 70°C et est maintenu à cette température pendant 3 heures.

Des échantillons de polymères sont prélevés régulièrement pour contrôler la conversion.

20

La teneur en solides est de 30,2% en fin de réaction.

B) Etape 2: Synthèse du dibloc $p(\text{ABu})_{1000}\text{-b-p}(\text{AA})_{4000}$

Composition du mélange réactionnel :

	Ethanol	93,00 g
25	Acide acrylique (AA)	32,00 g
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g

Les ingrédients ci-dessus sont chargés dans un récipient sec sous atmosphère d'azote sec pendant 20 minutes, puis transférés dans le réacteur de polymérisation, comprenant le polymère issu de l'étape précédente, à l'aide d'une seringue à deux embouts.

30

A la fin du transfert, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 60°C et maintenu à cette température pendant 20 heures.

Des échantillons de polymères sont prélevés de temps en temps pour contrôler la conversion. La teneur en matière solide est de 30% en fin de réaction.

35

Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont éliminés à l'aide d'un évaporateur rotatif.

La teneur en solides est de 30 % en fin de réaction.

La masse molaire en nombre du copolymère est de 5000 g/mol (valeur théorique).

EXEMPLE 2 : Synthèse d'un copolymère P2 dibloc $p(\text{ABu})_{3000}\text{-b-p}(\text{VP})_{6000}$ **A) Etape 1: Synthèse du monobloc $p(\text{ABu})_{3000}$**

Composition du mélange réactionnel :

5	Ethanol	6,48 g
	Acrylate de butyle (ABu)	4,00 g
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,44 g
	O-éthyl-S-(1-méthoxycarbonyl)éthyl xanthate	0,278 g

10 Dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit les ingrédients mentionnés ci-dessus.

Le milieu réactionnel est porté à 70°C et est maintenu à cette température pendant 3 heures.

Un échantillon est alors prélevé et analysé par chromatographie d'exclusion stérique et la masse molaire en nombre est de l'ordre de 3100 g/mol.

15

B) Etape 2: Synthèse du dibloc $p(\text{ABu})_{3000}\text{-b-p}(\text{AA})_{6000}$

Composition du mélange réactionnel :

	Ethanol :	24,2 g
	N-vinylpyrrolidone (VP)	16 g
20	AIBN	0,131 mg

Le milieu réactionnel décrit dans la première partie de l'exemple et maintenu en température à 70°C.

On introduit l'éthanol, la N-vinyl pyrrolidone et l'AIBN.

25 La réaction est maintenue pendant 6 heures à partir du moment où les réactifs sont introduits.

En fin de réaction, l'éthanol est évaporé sous vide.

Le copolymère dibloc résultant est ensuite dissous dans l'eau.

Une solution limpide de copolymère est alors obtenue.

30 EXEMPLE 3 : préparation d'un concentré émulsionnable comprenant P1

Composition du concentré émulsionnable :

	Hexadécane	81,8%
	Synperonic® L7	11,4%
	Dodecanol	2,3%
35	P1 (poids sec)	0,7%
	Eau	qsp 100%

Le concentré émulsionnable est préparé en mélangeant dans un flacon sous agitation les quantités requises d'hexadécane (Aldrich), de Synperonic® L7 (ICI) et de dodécanol (Prolabo) préalablement chauffés à 50°C, ainsi que le polymère P1.

Le copolymère P1 est introduit à partir d'une solution aqueuse à 16% à pH neutre.

5

L'émulsification est réalisée en introduisant rapidement le concentré émulsionnable dans l'eau épurée sous faible agitation mécanique avec une pale cadre à 200 tours/min et en agitant pendant 5 minutes.

La teneur en eau de l'émulsion est de 90%.

10

La distribution en taille des gouttelettes d'huile est déterminée par diffraction laser (Horiba LA- 910).

L'émulsion présente les caractéristiques suivantes :

$d_{50} = 0,51 \mu\text{m}$

15

84 % en volume des gouttelettes présentent une taille inférieure à $1 \mu\text{m}$

EXEMPLE 4 comparatif : préparation d'un concentré émulsionnable exempt de copolymère

Composition du concentré émulsionnable :

20

Hexadécane	85%
Synperonic® L7	12,5%
Dodécanol	2,5%

Le rapport amphiphile/huile est le même que dans l'exemple 3.

25

L'émulsion préparée selon le protocole décrit dans l'exemple 3 présente ici les caractéristiques suivantes :

$d_{50} = 24 \mu\text{m}$

5% en volume des gouttelettes présentent une taille inférieure à $1 \mu\text{m}$.

30

EXEMPLE 5 : préparation d'un concentré émulsionnable comprenant P2

Composition du concentré émulsionnable :

Hexadécane	81,8%
Synperonic L7	11,4%
Dodecanol	2,3%
P2 (poids sec)	0,7%
Eau	qsp 100%

35

Le copolymère est introduit à partir d'une solution aqueuse à 16%.

L'émulsion préparée selon le protocole décrit dans l'exemple 3 présente ici les caractéristiques suivantes :

$d_{50} = 0,50\mu\text{m}$

5 76% en volume des gouttelettes présentent une taille inférieure à $1\mu\text{m}$.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une émulsion directe, caractérisé en ce que l'on dilue dans une phase aqueuse un concentré émulsionnable limpide comprenant une phase
5 huile, éventuellement de l'eau, et des composés amphiphiles consistant en au moins un tensioactif, au moins un copolymère possédant au moins un segment hydrophile et au moins un segment hydrophobe, à l'exclusion de copolymères ne comprenant que des segments obtenus à partir d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, éventuellement au moins un co-tensioactif et éventuellement au moins un agent
10 neutralisant ;
- la teneur totale en composés amphiphiles représentant 1 à 40 % en poids du concentré émulsionnable ;
 - la teneur en copolymère représentant 0,1 à 25 % en poids desdits composés amphiphiles ;
 - 15 • plus de 75 % en volume des gouttelettes de l'émulsion ont une taille moyenne inférieure ou égale à 1 μm ;
 - la taille moyenne des gouttelettes d'une émulsion obtenue par dilution dudit concentré étant inférieure à celle d'une émulsion obtenue par dilution d'un concentré émulsionnable dépourvu dudit copolymère ; la concentration totale en
20 composés amphiphiles étant la même dans les deux cas.
2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le segment hydrophobe du copolymère est obtenu à partir de l'un ou plusieurs des monomères suivants :
- 25 - les esters des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
 - les nitriles $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques, les esters vinyliques, les monomères vinylaromatiques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène,
 - 30 - les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, aromatiques ou non, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
 - oxyde de propylène, oxyde de butylène,
- seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.
- 35 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le segment hydrophile du copolymère est obtenu à partir d'un ou de plusieurs des monomères comprenant au moins une fonction carboxylique, sulfonique, sulfurique,

phosphonique, phosphorique, sulfosuccinique, leurs sels, ainsi que les macromonomères correspondants.

- 5 4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le segment hydrophile du copolymère est obtenu à partir de l'un ou plusieurs des monomères suivants :
- les acides mono- ou poly- carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, les dérivés N-substitués de tels acides ; les monoesters d'acides polycarboxyliques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ;
 - 10 - les acides vinyl carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques ;
 - les aminoacides comprenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques ; seuls ou en mélanges, leurs précurseurs, leurs homologues sulfoniques ou phosphoniques, leurs sels, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères ou de leurs sels.
- 15 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le segment hydrophile du copolymère est obtenu à partir de l'un ou plusieurs des monomères suivants :
- les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ;
 - 20 - les monomères comprenant au moins une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine, l'éthylène imine ;
 - les sels d'ammonium de diallyldialkyl ;
- 25 seuls ou en mélanges, ou les sels correspondants ; ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.
- 30 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le segment hydrophile du copolymère est obtenu à partir de l'un ou plusieurs des monomères suivants : oxyde d'éthylène ; amides des acides mono- ou polycarboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ou dérivés ; esters hydrophiles dérivant de l'acide (méth)acrylique ; esters vinyliques permettant d'obtenir des blocs alcool polyvinylique après hydrolyse ; vinyrrolidone ; monomères du type des sucres, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.
- 35 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le segment hydrophobe peut comprendre un ou plusieurs motifs hydrophiles.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le segment hydrophile peut comprendre un ou plusieurs motifs hydrophobes.
- 5 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère présente une masse molaire en poids d'au plus 50000 g/mol, de préférence d'au plus 20000 g/mol.
- 10 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère présente une masse molaire en poids d'au moins 2500 g/mol, de préférence d'au moins 5000 g/mol.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère présente une structure à blocs, plus particulièrement dibloc ou tribloc.
- 15 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère présente une structure peigne.
- 20 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques ou anioniques solubles dans l'huile.
- 25 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques suivants :
- les alcools gras alcoylés, plus particulièrement comprenant de 6 à 22 atomes de carbone ;
 - les mono-, di- et tri-glycérides alcoylés ;
 - les acides gras alcoylés, plus particulièrement comprenant de 6 à 22 atomes de carbone ;
 - les esters de sorbitan alcoylés (des esters du sorbitol cyclisés d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone) ;
 - 30 - les amines grasses alcoylées, plus particulièrement comprenant de 6 à 22 atomes de carbone ;
 - les alkylphénols alcoylés, plus particulièrement comprenant un ou deux groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone ;
 - 35 - les alkylpolyglucosides ;
 - les tensioactifs polyoxyalkylénés, comme par exemple les composés commercialisés sous la gamme Pluronic ou Poloxamer par la société BASF ;
 - les mono- et di- alcanolamides alcoylés ;

seuls ou en mélanges.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs anioniques suivants, sous forme acide ou associé(s) à un contre ion multivalent :
- les alkylesters sulfonates, les alkylesters sulfates ;
 - les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfonates primaires ou secondaires, les alkylglycérol sulfonates ;
 - les alkylsulfates ;
 - les alkyléthersulfates ;
 - les alkylamides sulfates ;
 - les sels d'acides gras saturés ou insaturés, les N-acyl N-alkylitaures, les alkyliséthionates, les alkylsuccinates et alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les polyéthoxy-carboxylates ; et
 - les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther ;
- seuls ou en mélanges.
16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la proportion pondérale de copolymère par rapport au tensioactif est comprise entre 0,5 et 10 % en poids.
17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le co-tensioactif est choisi parmi les alcools primaires comprenant au moins un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé ou non, comprenant de 4 à 22 atomes de carbone, ou au moins un radical aromatique, de préférence comprenant 6 atomes de carbone, éventuellement porteur d'un ou plusieurs substituants alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone.
18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la proportion pondérale co-tensioactif / tensioactif est comprise entre 0 exclu et 50 % en poids, de préférence entre 5 et 40 % en poids.
19. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent neutralisant est choisi parmi les composés solubles dans la phase huile et portant au moins une fonction amine ou carboxylique.

20. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la proportion pondérale agent neutralisant / tensioactif est comprise entre 0 exclu et 50 % en poids, de préférence entre 5 et 40 % en poids.
- 5 21. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en amphiphile totale est comprise entre 5 et 30 % en poids du concentré émulsionnable.
- 10 22. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité d'eau est telle que le concentré émulsionnable est limpide, de préférence inférieure ou égale à 10 % en poids.
- 15 23. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en concentré émulsionnable représente 0,1 à 40 % en poids de la phase aqueuse, de préférence 0,1 à 30 % en poids de la phase aqueuse.
- 20 24. Concentré émulsionnable limpide comprenant une phase huile, éventuellement de l'eau, et des composés amphiphiles consistant en au moins un tensioactif, au moins un copolymère possédant au moins un segment hydrophile et au moins un segment hydrophobe, à l'exclusion de copolymères ne comprenant que des segments obtenus à partir d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, éventuellement au moins un co-tensioactif et éventuellement au moins un agent neutralisant ;
- 25 * la teneur totale en composés amphiphiles représentant 1 à 40 % en poids du concentré émulsionnable ;
- * la teneur en copolymère représentant 0,1 à 25 % en poids desdits composés amphiphiles.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235°02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 02049	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 04860	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PREPARATION D'UNE EMULSION PAR DILUTION D'UN CONCENTRE EMULSIONNABLE COMPRENANT UN COPOLYMERE AMPHIPHILE.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE 26, quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DEROO	
Prénoms		Sophie	
Adresse	Rue	10, rue La vallée aux Renards	
	Code postal et ville	92240	L'HAY LES ROSES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MORVAN	
Prénoms		Mikel	
Adresse	Rue	35, rue Georges Guynemer	
	Code postal et ville	92600	ASNIERES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 07/08/02 Catherine WATTREMEZ Direction de la Propriété Industrielle			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.